

ANDRZEJ K. BŁĘDZKI^{1), 2)}, MARTA ŁUCKA¹⁾

Wpływ emitantów i substancji migrujących z tworzyw sztucznych na wrażenie zapachu powietrza oraz smaku i zapachu wody

INFLUENCE OF THE EMISSIONS AND SUBSTANCES MIGRATING FROM THE PLASTICS ON THE SENSATIONS OF AN ODOR OF AIR AND THE FLAVOR AND ODOR OF WATER

Summary — The process of volatile substances emissions from plastics during their processing (injection molding, extrusion) and using in the closed spaces (car interiors, buildings) (Fig. 1) has been characterized on the basis of literature data (including authors' research). There were discussed the most important methods of identification and quantitative determination of odor substances, emitted from virgin plastics as well as (specially) recycled ones, namely gas chromatography (Figs. 2 and 3), „electronic noses” use (Figs. 4 and 5) and olfactometry (Fig. 6). The ways of the emissions limitation e.g. multiple degassing during the recycled products' extrusion (Fig. 7), extraction of eventual pollutants with organic solvent (Fig. 8) or introduction of the additives absorbing the gas substances (Fig. 9) were proposed. The effects of the emitted and migrating substances on the flavor and odor of water delivered using plastic pipes have been treated separately.

Key words: plastics, recycled products, using in the closed space, odor substances' emissions, methods of determination of emitted substances, emissions limitation, water delivery plastic pipes.

Wraz z rozwojem technologii wytwarzania i przetwórstwa tworzyw sztucznych zmierzającym do poprawienia ich właściwości użytkowych coraz istotniejsze staje się ograniczanie emisji lotnych substancji chemicznych na etapie produkcji i w trakcie stosowania wyrobów z tych tworzyw [1, 2]. Kontrola jakości powietrza w pomieszczeniach zamkniętych stanowi istotne kryterium oceny użytkowanego materiału, praktykowane od pewnego czasu także w przemyśle samochodowym. Badanie to jest podyktowane m.in. częstymi reklamacjami zgłaszanymi przez nabywców nowych samochodów bądź z powodu uciążliwości wydzielających się zapachów, bądź też dlatego, że zawarte w emisjach substancje chemiczne są alergenami [3, 4].

Źródłami emisji substancji chemicznych są np. tapety, dywany, wykładziny, lakiery, meble, obudowy sprzętu elektrycznego, siedzenia samochodowe, deski rozdzielcze pojazdów, a emitowane substancje lotne to nieprzereagowane monomery, pozostałości rozpuszczalnika, środki zmiękczające lub inne modyfikatory oraz produkty degradacji polimeru. Substancje te mieszczą się, praktycznie biorąc, we wszystkich klasach

związków chemicznych [2, 5]. W celu scharakteryzowania emisji niewystarczająca jest znajomość wyłącznie składu wyjściowego materiału, gdyż podczas przetwórstwa tworzyw sztucznych mogą zachodzić reakcje chemiczne, w wyniku których powstają nowe substancje lotne. Z upływem czasu stosunki ilościowe substancji lotnych ulegają zmianie, gdyż w zależności od ich budowy wydzielają się one z różną intensywnością [4].

Niniejszym artykułem pragniemy m.in. zwrócić uwagę użytkowników technicznych wyrobów z tworzyw sztucznych stosowanych przede wszystkim w pomieszczeniach zamkniętych (samochody, budynki) na omawianą emisję. Celowo natomiast pomijamy również w zasadzie istotne kwestie emisji z tworzywowych materiałów opakowaniowych (zwłaszcza z opakowań do żywności), ponieważ jest to całkiem odrębne zagadnienie (np. [5]).

EMISJA PODCZAS PRZETWÓRSTWA TWORZYW SZTUCZNYCH

Tworzywo sztuczne zawiera polimer oraz dodatki polepszające jego właściwości lub przyczyniające się do ułatwienia procesu przetwórczego. Mogą one stanowić w tworzywie do 50% mas. [7], a przykłady takich modyfikujących dodatków do polimerów przedstawia tabela 1.

¹⁾ Uniwersytet Kassel, Institut für Werkstofftechnik, Mönchebergstr. 3, 34109 Kassel, Niemcy.

²⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin.

Tabela 1. Modyfikatory tworzyw sztucznych [8]
Table 1. Modifiers of plastics [8]

Działanie modyfikatora	Związek chemiczny
Plastyfikatory	Węglowodory, pochodne fluorowcowe, eter, estry, ketony, alkohole, aminy, amidy, terpeny, tłuszcze, oligomery
Stabilizatory	Fenole, aminy aromatyczne, sulfidy i disulfidy fenoli, fosforyny alifatyczne, cykloalifatyczne, aryloalifatyczne oraz aromatyczne, stearyniany kadmu, ołowiu i cynku, związki cynoorganiczne, aminy, merkaptany, hydroksyketony
Antypireny	Fosforany arylowe i alkiloarylowe, fosfoniany, fosfamidy, sole fosfoniowe, chloroparafiny, chlorowane woski, chlorowany benzen, chlorowany naftalen
Antystatyki	Czwartorzędowe sole amoniowe, pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe aminy alifatyczne, alkilowe pochodne imidazoliny, estry kwasów tłuszczowych i etanolamin, aminoalkohole, alkilamidy kwasów tłuszczowych, nityle

Modyfikatory są na ogół związkami małowcząsteczkowymi związanymi z polimerem jedynie fizycznie. Dlatego w toku procesu przetwórczego, np. wtryskiwania lub wytłaczania, ulegają one w podwyższonej temperaturze emisji z tworzywa wraz z pozostałościami monomerów, rozpuszczalników i produktów degradacji polimeru. Podczas wtryskiwania substancje lotne wydobywają się głównie z dyszy, formy (periodycznie po odformowaniu) i leja zasypowego, natomiast w procesie wytłaczania — tylko z dyszy i leja zasypowego. Gdy wytłacza się polistyren, powietrze nad dyszą może zawierać nawet 0,18% styrenu [7, 9].

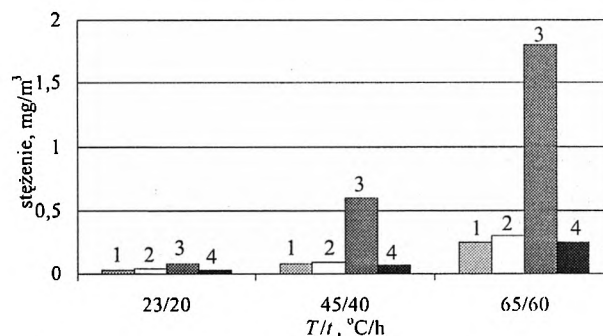
Charakterystyka procesu emisji substancji lotnych uwalnianych podczas przetwórstwa recyklatu jest bardziej skomplikowana, gdyż jednocześnie wydzielają się produkty degradacji substancji resztkowych i produkty utleniania [10]. Emisja podczas procesu przetwórczego recyklatu zależy od jakości urządzeń przygotowujących materiał do ponownego przetwórstwa na etapach rozdrabniania, czyszczenia, rozdzielania na frakcje, suszenia i granulowania. Z reguły recyklat, który charakteryzuje się niezdefiniowaną barwą i nieprzyjemnym zapachem, cechuje również gorsza wytrzymałość mechaniczna [2, 11].

EMISJA PODCZAS UŻYTKOWANIA WYROBÓW Z TWORZYW SZTUCZNYCH

Zarówno w pomieszczeniach mieszkalnych, jak i we wnętrzach samochodów znajdują się elementy wykonane przeważnie z tworzyw sztucznych. Ponadto drewniane elementy wyposażenia wnętrza powleka się zazwyczaj roztworami polimerów zawierającymi małowcząsteczkowe substancje lotne. Stwierdzono, że w pomieszczeniu, w którym znajdują się np. marmurowe

podłogi, wentylacja powinna pracować z wydajnością 0,1 m³ powietrza na godzinę i na metr kwadratowy powierzchni, natomiast w przypadku podłóg pokrytych wykładziną z tworzyw sztucznych zalecana jest codzienna wymiana wynosząca 2—8 m³ powietrza na metr kwadratowy powierzchni [12].

Uciążliwa jest zwłaszcza emisja substancji z nowo-wyprodukowanych elementów. Obecność niektórych związków chemicznych w powietrzu może powodować podrażnienie dróg oddechowych lub zaburzenia wzroku [13]. Dlatego też dość częstym powodem reklamacji m.in. nowych samochodów jest nadmierna intensywność zapachu w ich wnętrzach. Problem ten komplikuje dodatkowo fakt, że emisja substancji z powierzchni tworzyw sztucznych zwiększa się z podwyższaniem temperatury, np. poprzez działanie promieni słonecznych [14, 15]. Temperatura powietrza w zamkniętym samochodzie, narażonym na działanie promieni słonecznych, może osiągać 65°C, natomiast powierzchni elementów wyposażenia wnętrza wzrasta przy tym do 115°C [12]. Wpływ podwyższonej temperatury i czasu na emisję substancji lotnych z okładziny drzwiowej pojazdów przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Wpływ temperatury (T) i czasu (t) na emisję różnych substancji lotnych z okładziny drzwiowej pojazdów: 1 — toluen, 2 — p, m-ksylen, 3 — styren, 4 — benzen [16]

Fig. 1. The effects of temperature (T) and time (t) on the emissions of various volatile substances from the car door lining: 1 — toluene, 2 — p, m-xylene, 3 — styrene, 4 — benzene [16]

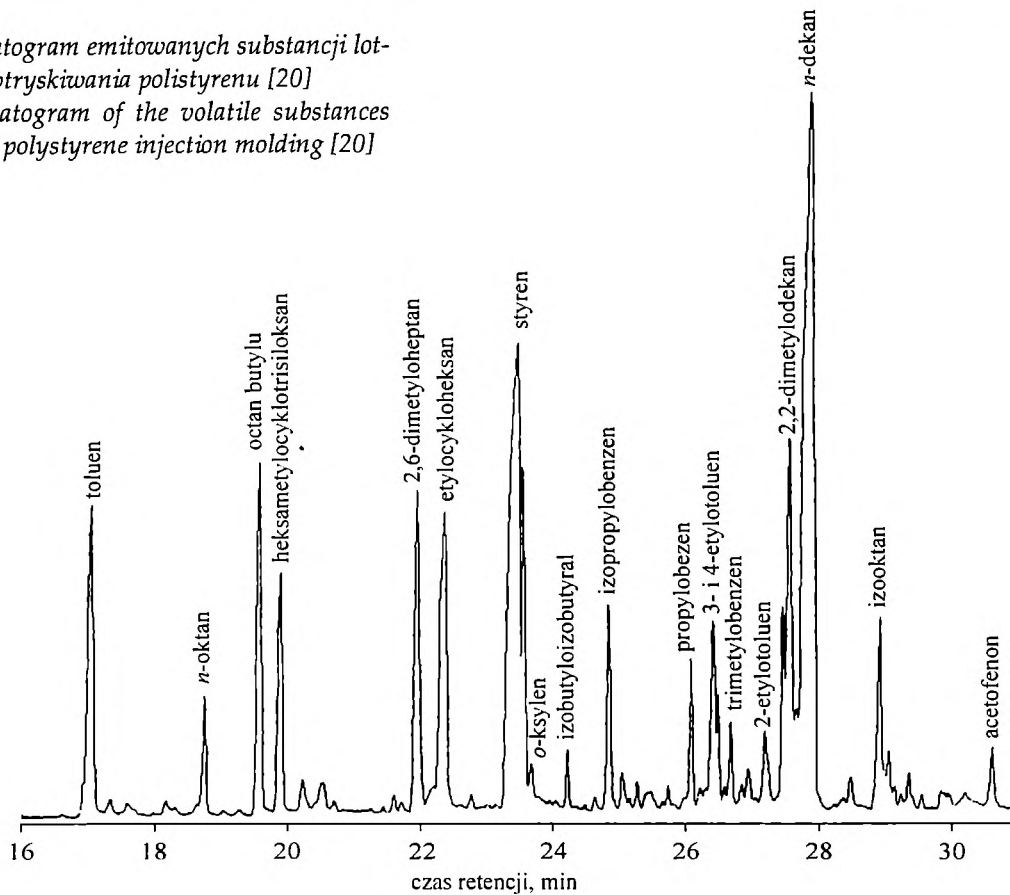
Problem emisji i migracji substancji małowcząsteczkowych z tworzyw sztucznych, zwłaszcza z polietylenu i polipropylenu, dotyczy oczywiście również przemysłu opakowaniowego do celów spożywczych oraz medycznych. W tym przypadku najczęściej składnikami emisji są modyfikatory lub stabilizatory dodawane do wspomnianych polimerów [17, 18].

METODY OKREŚLANIA ILOŚCIOWEGO I IDENTYFIKACJI SUBSTANCJI ZAPACHOWYCH

W celu identyfikacji substancji lotnych stanowiących mieszaninę zapachową lub oszacowania intensywności

Rys. 2. Chromatogram emitowanych substancji lotnych podczas wtryskiwania polistyrenu [20]

Fig. 2. Chromatogram of the volatile substances emitted during polystyrene injection molding [20]



zapachów emitowanych z tworzyw sztucznych stosuje się zazwyczaj następujące metody analityczne: chromatografię gazową połączoną często ze spektroskopią masową (GC/MS), wysokociśnieniową chromatografię cieczową (HPLC), metodę „elektronicznych nosów” (wszystkie trzy metody zaliczane do grupy metod fizykochemicznych) oraz olfaktometrię [2, 12].

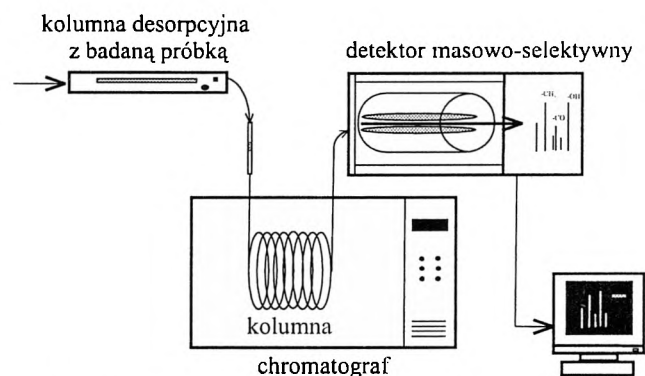
Chromatografia gazowa

Chromatografia gazowa umożliwia na podstawie uzyskiwanego chromatogramu identyfikację substancji znajdujących się w mieszaninie zapachowej [19]. Do tego celu można wykorzystywać różne typy detektorów, np. płomieniowo-jonizacyjny lub różnicowy masowy. Przykład zarejestrowanego podczas procesu wtryskiwania polistyrenu chromatogramu powietrza otaczającego ustnik przedstawia rys. 2. W przypadku gdy mieszanina zapachowa zawiera wiele różnych substancji o podobnych czasach retencji, przed przystąpieniem do analizy konieczne jest dokonanie podziału na frakcje [4, 20].

Dokładność analizy emisji jest uzależniona od jakości przygotowania analizowanych próbek. Specjalne przygotowanie próbek do badań analitycznych metodą chromatografii gazowej określaną jako „headspace analysis” zastosowała m.in. firma Audi. Próbkę rozdrobnionego materiału (1 g) szczelnie zamyka się w specjalnym pojemniku i kondycjonuje w temp. 120°C w ciągu 5 h. Nas-

ępnie pobiera się próbkę powietrza z pojemnika i analizuje jej skład metodą chromatografii gazowej [4].

Pod koniec lat 90. firma DaimlerChrysler zastosowała do tego celu termodesorpcję, która w połączeniu z metodą GC/MS umożliwia przeprowadzenie kompleksowej analizy emisji. Próbkę tworzywa (10–50 mg) umieszcza się w szklanej rurce, przez którą przepływa gaz obojętny, i ogrzewa się ją do określonej temperatury. Wydzielane wówczas z tworzywa substancje schładza się do temp. -150°C i ponownie ogrzewa. Substancje ga-



Rys. 3. Schemat połączonych metod termodesorpcji i GC/MS [4]

Fig. 3. Scheme of thermal desorption and GC/MS combined methods [4]

zowe kieruje się następnie do kolumny chromatograficznej, gdzie zostają one rozdzielone i zarejestrowane przez detektor masowy (rys. 3) [4].

Zaletą metody chromatografii gazowej jest możliwość identyfikacji poszczególnych substancji lotnych tworzących mieszaninę gazową, nie wskazuje ona jednak substancji, które w głównej mierze przyczyniają się do powstawania zapachu. W celu odróżnienia substancji zapachowych od tych, które nie mają bezpośredniego wpływu na powstawanie zapachu, wprowadzono niezależnie tzw. wartość aromatyczną, która stanowi stosunek stężenia substancji zapachowej do jej progu wyczuwalności [20].

Przedmiotem krytyki tego sposobu podejścia jest m.in. brak informacji na temat wzajemnych oddziaływań cząsteczek wydzielających się substancji. Pracochłonna jest również analiza danych, gdyż każda zidentyfikowana substancja wymaga znajomości progu jej wyczuwalności i następnego dokonania obliczeń wartości aromatycznej. Mimo to chromatografia gazowa jest stosunkowo obiektywną metodą analityczną [20]. Stosuje się ją również do identyfikacji emisji substancji występujących w ilościach śladowych wówczas, gdy ze względu na ich toksyczność istotne jest określenie zawartości tych substancji w powietrzu. Przykład może tu stanowić oznaczanie kancerogennych drugorzędowych *N*-nitrozoamin, emitowanych podczas wytwarzania i użytkowania wyrobów gumowych [2, 21].

Metoda „elektronicznych nosów”

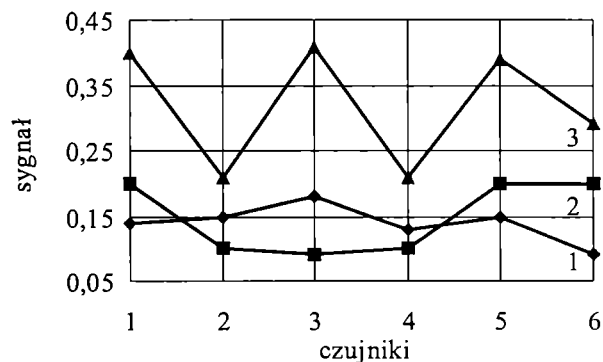
Termin „elektroniczne nosy” pojawił się po raz pierwszy w literaturze w 1980 roku, jednak urządzenie tego typu stosowano już w latach 50. [22]. „Elektroniczne nosy” to układ różnego typu czujników reagujących na substancje gazowe, sprzężony z komputerową techniką analizy danych. Rozróżnienie poszczególnych substancji, mieszanin gazowych lub zapachów następuje w wyniku porównania ze wzorcem [6].

Stosuje się na ogół trzy rodzaje czujników:

- półprzewodniki na podstawie tlenków metali (SnO_2 , ZnO),
- polimerowe materiały przewodzące (polipirol albo polianilina),
- piezoelektryki masowo-selektywne [23].

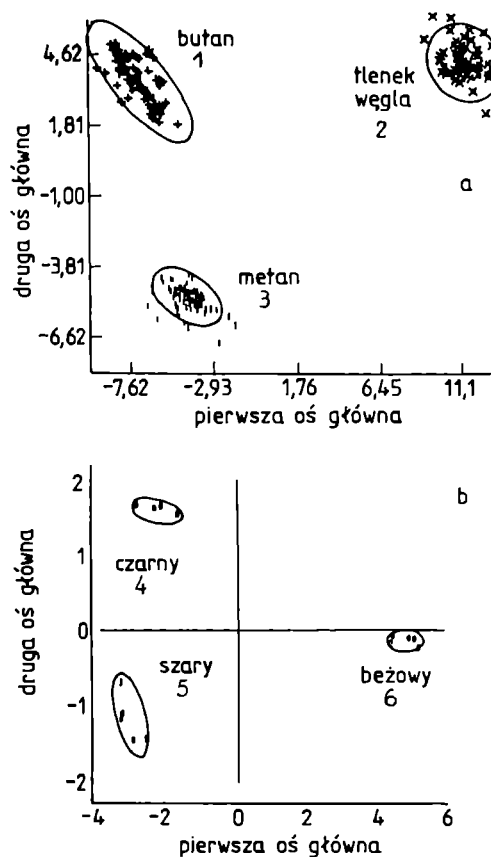
Półprzewodniki typu tlenków metali utleniają bądź redukują substancje w przedziale temperatury 250–450°C; zmienia to oporność elektryczną czujnika, co powoduje powstanie sygnału. Czułość czujników na poszczególne gazy można zmieniać na drodze zmiany temperatury lub doboru tlenku metalu. Czujniki te są jednak również wrażliwe na zmiany wilgotności powietrza [24].

Czujniki na podstawie polimerów reagują na obecność substancji polarnych. Pomiary prowadzi się w temperaturze pokojowej, a czułość czujników można modelować wprowadzając do polimeru jony różnych metali [24].



Rys. 4. Wzorce sygnałów wysyłanych z sześciu czujników w kontakcie z różnymi substancjami: 1 — aceton, 2 — olejek różany, 3 — benzen [23]

Fig. 4. Standard signals from six sensors in contact with various substances: 1— acetone, 2 — attar of roses, 3 — benzene [24]



Rys. 5. Wynik analizy sygnałów poszczególnych substancji (a) i mieszanin PP/PE zawierających barwniki (b) (miejsca prawdopodobnego występowania sygnałów są zaznaczone elipsami) [23]

Fig. 5. Result of analysis of the signals of particular substances (a) — butane (1), carbon monoxide (2), methane (3) and PP/PE blends containing the dyes (b) — black (4), gray (5) or beige (6) (places of probable signals are marked with ellipses) [23]

Piezoelektryczne czujniki masowo-selektywne są wykonywane z kryształów kwarcowych i reagują na

zmianę masy. Wysyłają one sygnał, gdy na skutek adsorpcji (sorpcja na powierzchni) lub absorpcji (sorpcja w całej objętości) substancji zmienia się częstotliwość rezonansowa [23, 24].

Kryterium doboru czujników stanowi ich czułość na obecność danej substancji oraz wyeliminowanie możliwości oddziaływania z innymi substancjami powodującego zakłócenie sygnału (np. wilgotność powietrza). W przypadku zastosowania kilku różnych czujników, każdy z nich wysyła inny sygnał w kontakcie z określoną substancją, co przedstawia rys. 4.

Analiza wysyłanych sygnałów polega na tworzeniu ich wypadkowego wektora. Wyniki analizy trzech gazów (butanu, metanu i tlenku węgla) z zastosowaniem czterech czujników przedstawia rys. 5a. Rysunek 5b obrazuje sygnały mieszanin PP/PE zawierających różne pigmenty: beżowy, czarny, szary.

W ilościowej analizie substancji gazowych wykorzystuje się czujniki nieselektywne. Analogię pomiędzy znanymi sygnałami i poszukiwanym stężeniem gazu określa się wykorzystując regresję liniową [23, 24].

Metoda „elektronicznych nosów” nie identyfikuje poszczególnych substancji w mieszaninie, a jedynie klasyfikuje intensywność i charakter substancji zapachowych. Punktem krytyki metody jest tu konieczność opracowania wzorca każdej badanej substancji, natomiast zaletą w porównaniu z chromatografią gazową stanowi brak konieczności rozdzielania mieszaniny gazowej na frakcje, co usprawnia procedurę pomiaru. Metoda „elektronicznych nosów” jest już często wykorzystywana w przemyśle samochodowym [24].

Olfaktometria

Olfaktometria to kontrolowana ocena substancji zapachowych dokonywana przez człowieka. Zadaniem tej metody jest określenie stężenia substancji zapachowej w jednostkach zapachowych przypadających na daną objętość gazu (Jz/m^3) lub wyznaczenie progu wyczuwalności określonej substancji bądź mieszaniny zapachowej w jednostkach SI (mg/m^3) [25].

Jednostka zapachowa to ilość substancji zapachowej rozcieńczonej w 1 m^3 obojętnego gazu, odpowiadająca zdefiniowanemu progowi wyczuwalności powodującemu wrażenie zapachu.

Próg wyczuwalności określa najmniejsze stężenie substancji zapachowej wywołujące wrażenie zapachu u 50% reprezentatywnej grupy osób [26].

Wrażenie zapachu opisuje funkcja logarytmiczna stężenia substancji zapachowej, co przedstawia poniższe równanie Gaussa:

$$\text{dB} = 10 \cdot \log(C_p/C_0) = 10 \cdot \log Z_{50} \quad (1)$$

gdzie: dB — decybel zapachu, C_p — stężenie substancji zapachowej próbki, C_0 — próg wyczuwalności, Z_{50} — stosunek stężenia substancji zapachowej do progu wyczuwalności (stwierdzonej przez osoby oceniające).

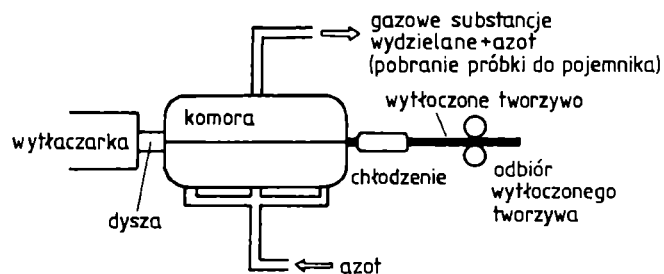
Dwukrotny wzrost stężenia substancji zapachowej odpowiada wzrostowi wartości dB o 3. Różnica $\pm 3 \text{ dB}$ stanowi różnicę, która może być rozpoznana przez oceniającego. Jeśli mierzone wartości znajdują się w tym przedziale, to uzyskany wynik jest zadawalający. Najlepsze wyniki odpowiadają różnicy wartości dB mniejszej niż 2. Pomiary olfaktometryczne mogą się odbywać oczywiście jedynie w obszarze stężeń przekraczających próg wyczuwalności.

Pomiar zapachu substancji gazowych sprowadza się zwykle do określenia:

- charakteru (np. kwiatowy, ostry, pachnie jak...), a tego typu pomiary wymagają doświadczenia osób oceniających;
- intensywności, np. od 0 (niewyczuwalny) do 6 (ekstremalnie silny);
- stopnia akceptacji, np. nieprzyjemny, obojętny, przyjemny.

Ważną czynnością przed przystąpieniem do pomiarów olfaktometrycznych jest prawidłowe przygotowanie próbek. Może ono przebiegać metodą statyczną lub dynamiczną. Pierwszą z nich stosuje się w celu określenia emisji z wyrobów gotowych: próbkę tworzywa o zdefiniowanej powierzchni wkłada się do worka ze specjalnej folii, który następnie wypełnia się azotem i ogrzewa przez pewien czas w określonej temperaturze (z reguły 60°C).

Metoda dynamiczna polega na bezpośrednim pobraniu wydzielanych substancji gazowych ze źródła emisji, np. podczas procesu wytłaczania tworzyw sztucznych, co przedstawia rys. 6.



Rys. 6. Schemat pobrania próbki do badań emisji podczas procesu wytłaczania [26] (objaśnienia w tekście)

Fig. 6. Scheme of sampling for emission determination during the extrusion process [26] (explanations in the text)

Na pierwszym etapie rozdrobniony materiał (ok. 200 g) stapia się w wyłaczarce laboratoryjnej. Przy dyszy wyłaczarki znajduje się komora, przez którą pod ciśnieniem przepływa azot. Mieszaninę wydzielonych substancji gazowych i azotu pobiera się do pojemnika (foliowego worka), natomiast wytłoczone tworzywo chłodzi się i odbiera za pomocą dwóch walców. Napelnione gazem worki podłącza się do olfaktometru, przy

którym oczekują cztery odpowiednio przeszkolone osoby (sprawdzeni oceniający) [27].

Olfaktometr umożliwia rozcieńczenie pobranego gazu azotem do zdefiniowanego stężenia. Różne stężone substancje lotne są na przemian z powietrzem wysyłane do każdego oceniającego, który naciskając przycisk udziela odpowiedzi „czuję” lub „nie czuję”. Pomiar trwa do chwili, gdy jeden z oceniających dwukrotnie udzieli twierdzącej odpowiedzi. Udzielane odpowiedzi są przeliczane komputerowo i ostateczny wynik stanowi wartość stężenia substancji zapachowej [27].

Grupa sprawdzonych oceniających uczestnicząca w systematycznych pomiarach powinna liczyć 8–15 osób. W pomiarach nie mogą uczestniczyć osoby, które chwilowo są przeziębione lub cierpią na dolegliwości dróg oddechowych. Stwierdzono, że wyniki uzyskiwane od grupy osób oceniających mogą być powtarzalne. Istotnym czynnikiem decydującym o powodzeniu badań olfaktometrycznych jest jednakowe przygotowanie ocenianych próbek przed każdym pomiarem [26].

Omawianą metodę stosuje się w celu określania intensywności substancji lotnych podczas przetwórstwa i użytkowania tworzyw sztucznych oraz materiałów pochodzących z recyklingu [27].

METODY OGRANICZANIA EMISJI Z TWORZYW SZTUCZNYCH

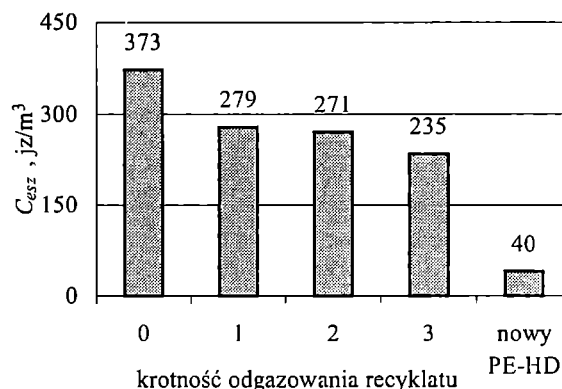
W celu zmniejszenia emisji z tworzyw sztucznych konieczna jest dokładna analiza procesu przetwórczego i znajomość składu chemicznego tworzywa. Zaniechanie stosowania określonej substancji będącej źródłem emisji wiąże się ze zmianą receptury i procesu przetwórczego [28].

Ograniczenie emisji można osiągnąć dzięki zmniejszeniu ilości dodawanych modyfikatorów, zwłaszcza tych, które w głównej mierze są źródłem emisji. Na przykład aminy stosowane w produkcji elastomerów przyczyniają się do powstawania nieprzyjemnego zapachu; ograniczenie ich używania oraz zmiana receptury spowodowały znaczne zmniejszenie liczby reklamacji zgłaszanych do producentów samochodów [28].

Materiały tłumiące wykonane z żywicy fenolowo-formaldehydowej i mat bawełnianych charakteryzują się stosunkowo dużą emisją substancji chemicznych. Zastąpienie żywicy tworzywem termoplastycznym powoduje wprawdzie ograniczenie ilości emitowanych substancji, lecz jednocześnie zmniejsza wytrzymałość mechaniczną materiału. Aby zwiększyć wytrzymałość takiego kompozytu trzeba wprowadzić do matrycy modyfikatory [28].

Optymalizacja parametrów procesu przetwórczego, np. temperatury i czasu przetwórstwa (prasowanie, wytłaczanie, wtryskiwanie), zmniejsza degradację materiału, co ogranicza emisję substancji chemicznych z tworzywa [29].

Kolejną metodę ograniczenia intensywności emisji z tworzyw sztucznych stanowi stosowanie wielokrotnego odgazowania podczas wytłaczania (zwłaszcza recyklatu). Odgazowanie redukuje gromadzenie się gazów w materiale i jednocześnie zmniejsza ilość gazowych produktów emisji wydzielanych z gotowego wyrobu. Jak wynika z rys. 7, ilość emitowanych substancji po jednokrotnym odgazowaniu zmniejsza się 25%, natomiast trzykrotne odgazowanie recyklatu PE-HD redukuje wydzielanie składników lotnych aż o 37%.



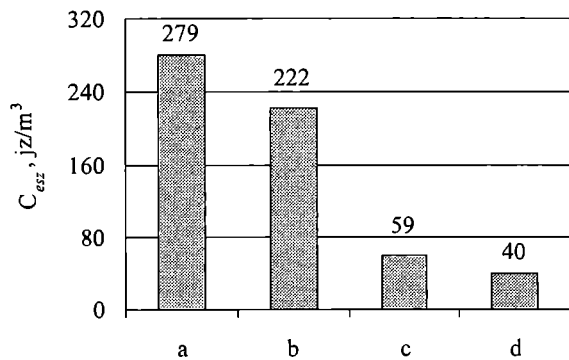
Rys. 7. Wpływ krotności odgazowania podczas wytłaczania recyklatu PE-HD na stężenie emitowanych substancji zapachowych (C_{esz}) [26]

Fig. 7. The effect of multiple degassing during the recycled PE-HD extrusion on the concentration of emitted odor substances (C_{esz}) [26]

Kolejną metodą ograniczenia emisji podczas przetwórstwa recyklatu jest ekstrakcja ewentualnych zanieczyszczeń z materiału rozpuszczalnikiem organicznym. W tym przypadku ilość emisji z PE-HD została zredukowana o 20%, natomiast po dodaniu stabilizatora cieplnego emisję substancji lotnych zredukowano o 79% (rys. 8).

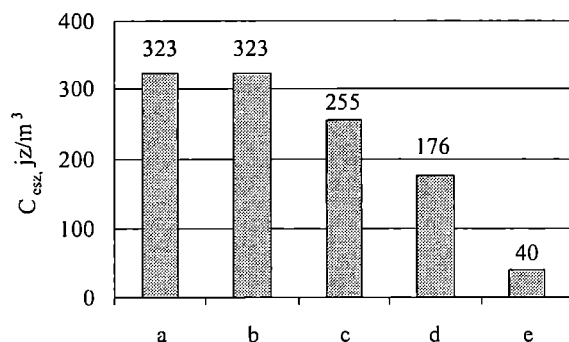
Emisję z recyklatu można też ograniczyć w wyniku dodania adsorbentów substancji gazowych. Najczęściej do tego celu stosuje się tlenek glinu i zeolity. Jak wynika z rys. 9 najistotniejsze ograniczenie emisji PE-HD powoduje dodatek zeolitu lub węgla aktywnego, natomiast tlenek glinu nie wywiera zauważalnego wpływu na ten proces.

W ostatnim czasie niemiecka firma ViBA Deutschland GmbH z Baesweiler opracowała recepturę dodatków noszących nazwę „VIBATAN®” zmniejszających emisję zapachów. Substancje te można stosować w tworzywach z których powstają szczególnie uciążliwe emitanty (np. ABS, recyklaty). Po zastosowaniu tych dodatków wydzielanie toluenu i trietyloaminy z mieszanin ABS/PC ograniczono o 40%. Omawiane substancje nie powodują pogorszenia właściwości mechanicznych tworzywa [30].



Rys. 8. Wpływ ekstrakcji PE-HD i obecności stabilizatora cieplnego na stężenie emitowanych substancji zapachowych (C_{esz}) podczas procesu wytłaczania: a — przed ekstrakcją, b — po ekstrakcji, c — po ekstrakcji + stabilizator cieplny, d — nowy PE-HD [26]

Fig. 8. The effects of PE-HD extraction and thermal stabilizer presence on the concentration of emitted odor substances (C_{esz}) during the extrusion process: a — before the extraction, b — after the extraction, c — after the extraction + thermal stabilizer, d — virgin PE-HD [26]



Rys. 9. Wpływ dodatku różnych substancji adsorbujących na stężenie emitowanych substancji zapachowych (C_{esz}) podczas wytłaczania PE-HD: a — bez dodatku, b — 40% tlenku glinu, c — 40% węgla aktywnego, d — 20% zeolitu, e — nowy PE-HD [26]

Fig. 9. The effect of various adsorbents addition on the concentration of emitted odor substances (C_{esz}) during PE-HD extrusion: a — without additive, b — 40% of aluminum oxide, c — 40% of active carbon, d — 20% of zeolite, e — virgin PE-HD [26]

WPEŁYW EMITANTÓW ORAZ SUBSTANCJI MIGRUJĄCYCH NA SMAK I ZAPACH WODY

Wyroby z tworzyw sztucznych, które mają bezpośredni kontakt z wodą, np. rury do transportu wody bieżącej, testuje się wg normy EN 1420-1. Do badań stosuje się rury określonej długości i średnicy. Istotny jest też stosunek powierzchni będącej w kontakcie z wodą do objętości wody, co określono w normie. Jeśli badania nie mogą być przeprowadzane na dużych elementach (odcinkach rur), to ocenia się małe próbki tworzywa. Gdy próbki nie są homogeniczne (powierzchnia wew-

nętrzna rury różni się od powierzchni zewnętrznej), wówczas na działanie wody może być narażona tylko ta powierzchnia, która ma z nią kontakt w praktyce [31]. Badania smakowe można przeprowadzać w przypadku, gdy istnieje pewność, że w ocenianej wodzie znajdują się emitanty nie zagrażające zdrowiu oceniającego [31].

Przygotowanie próbek do badań realizuje się w następujących etapach:

— płukanie rur (60 min, szybkość przepływu wody 1–3 m/min);

— kondycjonowanie (temp. $23 \pm 2^\circ\text{C}$, czas 24 ± 2 h);

— płukanie (płukanie jw. i następne trzykrotne zanieżenie rury w wodzie lub napełnienie wodą badanych odcinków rur);

— migracja (zanurzenie rury w wodzie albo napełnienie badanych odcinków na 72 ± 1 h w temp. $23 \pm 2^\circ\text{C}$);

— pobranie próbek ocenianej wody do szklanych butelek.

Badania smakowe i zapachowe wody należy prowadzić bezpośrednio po pobraniu jej próbek. W przypadku gdy nie jest to możliwe, pobrane próbki należy przechowywać w temp. $4 \pm 2^\circ\text{C}$ nie dłużej niż w ciągu 72 h [31, 32].

Badania prowadzi się w pomieszczeniu, w którym utrzymuje się temp. $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Próbki wody rozcieńcza się do określonych stężeń i następnie kondycjonuje w łaźni wodnej o temp. $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Grupa osób testujących smak i zapach wody liczy co najmniej 3 osoby. Osoba oceniająca otrzymuje dwie próbki: próbkę badaną i próbkę kontrolną (czystą wodę) lub zestaw trzech próbek (próba trójkąta). W trójkącie występuje układ: jedna próbka kontrolna i dwie próbki badane lub dwie próbki kontrolne i jedna próbka badana.

Przed przystąpieniem do badań zapachowych (określenia progu wyczuwalności zapachu) należy potrząsnąć butelką zawierającą próbkę, otworzyć ją, powąchać wodę i zanotować wynik.

Próg wyczuwalności zapachu (TON) jest stosunkiem rozcieńczenia, po przekroczeniu którego próbka nie posiada już zapachu [32]:

$$\text{TON} = (A + B)/A \quad (2)$$

gdzie: A — objętość próbki, B — objętość wody dodanej do próbki.

Badania smakowe polegają na tym, że oceniający bierze do ust próbkę zdefiniowanej objętości, przetrzymuje ją w ustach przez kilka sekund i następnie wypłuuwa. Jeśli stwierdza się różnicę między próbką badaną i kontrolną, to stężenie klasyfikuje się jako niższe od progu wyczuwalności. Wynik musi być potwierdzony przez co najmniej 70% osób oceniających [32].

Próg wyczuwalności smaku (TFN) jest stosunkiem rozcieńczenia, po przekroczeniu którego próbka nie ma już smaku [32]:

$$\text{TFN} = (A + B)/A \quad (3)$$

gdzie: A i B mają znaczenia jak w równaniu (2).

Podczas prowadzenia badań smakowych i zapachowych należy zwrócić uwagę na samopoczucie osób testujących, gdyż np. zmęczenie może wywierać istotny wpływ na wyniki oceny [31, 32].

PODSUMOWANIE

Przetwórstwu i użytkowaniu tworzyw sztucznych towarzyszy emisja lotnych substancji chemicznych. Ich identyfikacji można dokonać metodą chromatografii gazowej, która jednak nie dostarcza bezpośrednich informacji, jaka z badanych substancji stanowi główne źródło zapachu. Jako uzupełnienie wyników otrzymanych tą metodą stosuje się równoległe metody „elektronicznych nosów” z zastosowaniem czujników lub olfaktometrię, czyli ocenę mieszaniny zapachowej dokonaną przez człowieka. W związku z potrzebami przemysłu prowadzi się również badania smakowe i zapachowe wody narażonej na działanie emitantów i substancji migrujących.

Ograniczenie emisji substancji lotnych można osiągnąć na drodze:

- ograniczenia stosowania modyfikatorów stanowiących źródło zapachu;

- zmiany receptury (surowce zastępcze, katalizatory);

- wielokrotnego odgazowania podczas procesu wytłaczania;

- ekstrakcji zanieczyszczeń z recyklatu;

- zastosowania stabilizatorów termicznych;

- dodania adsorbentów emisji.

Osiągnięcia i wymiana doświadczeń w dziedzinie badań zapachowych tworzyw sztucznych są corocznie prezentowane w Kassel podczas warsztatów pt. „Odour and Emissions of Plastic Materials”.

LITERATURA

1. Meyer U., Möhle K., Eyerer P.: „Untersuchungen zur Kinetik von Emissionen aus Kunststoffen”, VDI — Berichte Nr 1060, Düsseldorf 1993.
2. Łucka M., Błędzki A. K.: „Badania zapachowe tworzyw sztucznych”, IV Seminarium Naukowo-Techniczne „Recykling Tworzyw Sztucznych”, listopad 2000, Szczecin.
3. Lüßmann-Geiger H.: „Geruch im Automobil-Innenraum — ein Überblick”, 3. Workshop „Geruchsbewertung und -minderung von Kunststoffen”, 26 kwietnia 2001 r., Kassel.
4. Kante L., Munz R.: „Thermodesorption — Ein Analyseverfahren zur Bewertung des Emissionsverhaltens von organischen Werkstoffen”, 4. Workshop „Geruchsbewertung und -minderung von Kunststoffen”, 6 kwietnia 2002 r., Kassel.
5. Sarzyński W., Jaszczyński J.: *Polimery* 2001, 46, 261.
6. Nitz H., Parlar H.: „Analytische Methoden zur Geruchsidentifizierung und Bewertung”, 1. Workshop „Geruchsbewertung und -minderung von Kunststoffen”, 15 kwietnia 1999 r., Kassel.
7. Kühl R., Lux W. P.: „Emissionen beim Spritzgießen”, 14 Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium, 22—23 marca 1995 r., Stuttgart.
8. Pielichowski J. J., Puszyński A. A.: „Technologie tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 1994.
9. Patel S. H., Xanthos M.: *Adv. Polym. Technol.* 1995, 14, 67.
10. Błędzki A. K., Andre U., Michgehl C.: *Plastverarbeiter* 1994, 45, 18.
11. Lorenz A.: „Hochwertige Rezyklatqualität sichert den Stoffkreislauf”, 3. Workshop „Geruchsbewertung und -minderung von Kunststoffen”, 26 kwietnia 2001 r., Kassel.
12. Praca zbiorowa: „Emissionen im Kraftfahrzeuginnenraum, Fünf Jahre Forschungsförderung”, Druckerei Heinrich, Frankfurt 1998.
13. Lüßmann-Geiger H.: „Meßverfahren der Automobilindustrie zur Bestimmung von Emissionen aus Kunststoffen”, 1. Workshop „Geruchsbewertung und -minderung von Kunststoffen”, 15 kwietnia 1999 r., Kassel.
14. Meyer U., Möhle K., Eyerer P., Maresch L.: *Staub-Reinhal tung Luft* 1994, 54, 137.
15. Błędzki A. K., Wieczorek A.: *Polimery* 1997, 42, 73.
16. Zietlow J., Möhle K., Meyer U., Bauhof H.: „Emissionen im Kraftfahrzeuginnenraum”, 14. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium, 22—23 marca 1995 r., Stuttgart.
17. Sides S. L., Polowy K. B., Thornquest Jr A. D., Burinsky D. J.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2001, 25, 379.
18. Riganakos K. A., Koller W. D., Ehlermann D. A. E., Bauer B., Kontominas M. G.: *Rad. Phys. Chem.* 1999, 54, 527.
19. Klein M.: „Characterisierung leitflüchtiger Substanzen bei der Polyolefinrecycling mittels GC, GC/MS und GC/FT-IR”, Forschungsbericht, Universität Kassel, kwiecień 1994.
20. Bullert J.: „Geruchsklassifizierung von Kunststoffen des Fahrzeuginnenraums durch Verwendung elektronischer Nasen”, VDI — Berichte Nr 1373, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1998.
21. Kleps T., Domański W.: *Polimery* 1995, 40, 268.
22. Jambers W., Simoens D.: „Evaluation of odours of carpets using electronic noses”, 4. Workshop „Geruchsbewertung und -minderung von Kunststoffen”, 9 kwietnia 2002 r., Kassel.
23. Horner G.: „Sensierays zur Geruchserkennung und Methoden der Signalverarbeitung”, 1. Workshop „Geruchsbewertung und -minderung von Kunststoffen”, 15 kwietnia 1999 r., Kassel.
24. Heining K.: „Elektronische Olfaktometrie — Ein Überblick”, VDI — Berichte Nr 1373, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1998.
25. Norma VDI 3881 „Olfaktometrie Geruchsschwellenbestimmung — Grundlagen”, maj 1986.
26. Błędzki A. K., Kessler A., Lieser J.: *Polym. Testing* 1999, 18, 63.
27. Błędzki A. K., Kessler A.: *Materielprüfung* 1997, 39, 1.
28. Saßmannshausen J.: „Geruchsmessungen in der Automobilindustrie”, 1. Workshop „Geruchsbewertung und -minderung von Kunststoffen”, 15 kwietnia 1999 r., Kassel.
29. Schmidt H., Lüßmann-Geiger H.: *Kunststoffe* 1992, 82, 8.
30. Kemper D.: „Emissionsminderung bei Kunststoff Recyklaten durch den Einsatz von Spezial-Additiven”, 4. Workshop „Geruchsbewertung und -minderung von Kunststoffen”, 9 kwietnia 2002 r., Kassel.
31. Norma DIN EN 1420-1 „Bestimmung des Geruchs und Geschmacks von Wasser in Rohrleitungssystem”, październik 1999.
32. Norma DIN EN 1622 „Bestimmung des Geruchsschwellenwerts (TON) und des Geschmacksschwellenwerts (TFN)”, styczeń 1998.